

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$)

Мычинко М.Ю., Волкова Н.Е., Иванов И.Л.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью данной работы явились исследование кристаллической и дефектной структуры, кислородной нестехиометрии и общей проводимости перовскитоподобных материалов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 440-1100°C) и парциального давления кислорода (от 0.001 до 0.21 атм). Абсолютное значение кислородной нестехиометрии $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$), приведенное к комнатным условиям, определили методом прямого восстановления образца в токе водорода. Общую электропроводность и коэффициент Зеебека (коэффициент Термо-ЭДС) оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$) изучали 4-х контактным методом в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода.

Кристаллическая структура сложных оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ была описана в рамках орторомбической (пр.гр. Pmm) и тетрагональной (пр.гр. $P4/mmm$) элементарной ячейки соответственно.

Показано, что при частичном замещении кобальта на железо происходит уменьшение величины кислородной нестехиометрии δ , что связано с тем, что железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом является полностью или частично донором электронов $\text{Fe}_{\text{Co}}^\bullet$ и, следовательно, препятствует образованию дополнительного количества вакансий кислорода в структуре оксида.

С ростом температуры и, следовательно, увеличением δ проводимость образцов падает. Это объясняется тем, что с выходом кислорода в газовую фазу увеличивается количество вакансий кислорода, которые препятствуют образованию основных носителей заряда $\text{Me}_{\text{Co}}^\bullet$. Введение железа в подрешетку кобальта приводит к уменьшению электропроводности в указанном интервале температур. Это связано с уменьшением кислородной нестехиометрии при увеличении содержания железа, и как следствие, понижением концентрации электронных дефектов.

Проведен анализ дефектной структуры перовскитоподобных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$). Показано, что поведение кислородной нестехиометрии описывается в рамках модели локализованных носителей заряда, при этом упорядочение кислородных вакансий описано как образование электростатических кластеров $(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - \text{Ba}'_{\text{Sm}})^{\bullet}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$ (M=Fe, Co, Ni)

Гребенюков В.С.⁽¹⁾, Чупахина Т.И.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский государственный горный университет

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Твердые растворы никелатов лантана со структурой Раддлесдена-Поппера $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, фазовым расслоением, высокой проводимостью, кислородной нестехиометрией неожиданно проявили себя как диэлектрики с гигантской диэлектрической проницаемостью [1]. Диэлектрические свойства оксидов, принадлежащих к данному гомологическому ряду, по данным работы [2] обусловлены зарядовым упорядочением за счет неравномерного распределения зарядов. С точки зрения свойства – структура, на диэлектрические свойства влияют искажения додекаэдров AO_9 , (A – PЗЭ, ЦЗЭ). Совместимость октаэдров BO_6 (перовскитных блоков) и додекаэдров AO_9 , , характеризует фактор толерантности $t = [(r_{\text{A}} + r_{\text{O}})/2 + r_{\text{O}}]/(r_{\text{B}} + r_{\text{O}})^{1/2}$, где r_{A} , r_{O} , r_{B} – эффективные ионные радиусы La, Sr, Ni и O. Для получения сравнительной структурно-химической информации исследовалась возможность изоморфизма В-катионов в изучаемых оксидах и влияние изоморфного замещения на структурные искажения.

Установлено, что допирование по позициям Ni в твердых растворах $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$ металлами Fe, Co, Cu приводит к существенному изменению структурных параметров и электрических свойств. Был проведен сравнительный анализа изменений параметров элементарной ячейки и размеров замещающих катионов, находящихся в различном зарядовом и спиновом состоянии. Корреляция между кристаллохимическими характеристиками и радиусами катионов выполняется при условии нахождения Co^{3+} и Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии. Сравнительный анализ длин связей металл-кислород подтверждает это предпо-